

Cod. Barras/ 163429

XXXIX CURSO INTERNACIONAL DE EDAFOLOGÍA Y
BIOLOGÍA VEGETAL

N.º R. ALEPH 966509
N.º R. Bib. 5118
Signat. M/CI-39 SOPEÑA

ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE
NORFLURAZONA EN SUELOS CON
DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FISICO-
QUÍMICAS



SOPEÑA

M/CI-39

2002

Memoria presentada por Fátima Sopeña Vázquez
Sevilla, Julio 2002



**Consejo Superior de Investigaciones
Científicas Instituto de Recursos Naturales
y Agrobiología de Sevilla**

Memoria presentada por Fátima Sopena Vázquez, correspondiente al trabajo de investigación desarrollado durante el XXXIX Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal en el Departamento de Química de la Interfase en Procesos Medioambientales.

Fdo: Fátima Sopena Vázquez

Vº Bº Las Directoras del Trabajo de Investigación

Fdo: Morillo González, Esmeralda

Fdo: Maqueda Porras, Celia

ÍNDICE

1. <u>OBJETIVOS</u>	1
2. <u>INTRODUCCIÓN</u>	3
2.1. COMPOSICIÓN COLOIDAL DEL SUELO	3
1.1.1. Componentes orgánicos.....	3
1.1.2. Silicatos laminares o minerales de la arcilla.....	5
1.1.3. Óxidos y oxihidróxidos.....	6
2.2. PLAGUICIDAS	7
2.2.1. Origen de los plaguicidas en el suelo.....	8
2.3. INTERACCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS CON LOS SUELOS	9
2.3.1. Evolución de los plaguicidas en el suelo.....	9
2.4. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO	12
2.4.1. Mecanismos de adsorción derivados de las propiedades físico-químicas del plaguicida.....	12
2.4.2. Influencia de la humedad, temperatura y pH en la adsorción de plaguicidas.....	14
2.4.3. Adsorción de plaguicidas sobre la materia orgánica.....	15
2.4.4. Adsorción de plaguicidas sobre los minerales de la arcilla.....	16
2.4.5. Adsorción de plaguicidas sobre los óxidos y oxihidróxidos.....	20
3. <u>MATERIAL Y MÉTODOS</u>	21
3.1. MATERIAL	21
3.1.1. Suelos.....	21
3.1.2. Plaguicida: Norflurazona.....	21
3.2. MÉTODOS	22

3.2.1. Determinaciones analíticas.....	22
3.2.1.1. <u>Determinación del plaguicida Norflurazona</u>	22
3.2.1.2. <u>Determinaciones analíticas para la caracterización de los suelos</u>	22
3.2.2. <u>Isotermas de adsorción-desorción</u>	26
4. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	29
4.1. <u>CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS</u>	29
4.2. <u>ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NORFLURAZONA EN SUELOS</u>	31
4.2.1. <u>Isotermas de adsorción y cálculo de los coeficientes de adsorción</u>	31
4.2.2. <u>Influencia de las distintas propiedades del suelo</u>	35
4.2.3. <u>Estudios de desorción</u>	36
5. <u>CONCLUSIONES</u>	38
6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	40

OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

Con objeto de incrementar la producción agrícola se ha trabajado intensamente en temas como la mejora genética, la integración de sistemas de riego y fertilizantes, mayor eficacia de los plaguicidas, etc.

Actualmente el empleo de plaguicidas cada vez más efectivos y específicos da lugar a que su uso sea imprescindible para incrementar el rendimiento en las cosechas. La selección del plaguicida se realiza en base a su especificidad frente al organismo que se quiere eliminar y a su concentración, la cual debe de ser óptima durante el tiempo necesario para alcanzar su objetivo. Posteriormente, el plaguicida debe de degradarse en compuestos que no sean tóxicos para el medio ambiente. Sin embargo, el uso de plaguicidas da lugar a una serie de consecuencias ambientales indeseables como son: la retención de los plaguicidas por los coloides del suelo, dando lugar a una contaminación potencial de los mismo; la contaminación de acuíferos y de aguas superficiales y la bioacumulación de estos compuestos en las cadenas tróficas.

El norflurazona, es un herbicida, ampliamente utilizado en una gran variedad de tipos de cultivo a nivel mundial. En Andalucía por ejemplo, se ha utilizado con frecuencia en el cultivo de la fresa. Sin embargo, este herbicida presenta una serie de limitaciones en su uso debido a su baja solubilidad, su pobre velocidad de disolución y por otra parte, también presenta problemas de lixiviación en suelos con bajo contenido en materia orgánica y problemas de fotodegradación según el tipo de suelo y de su adsorción al mismo.

El objetivo fundamental del presente trabajo es estudiar el comportamiento del herbicida Norflurazón en suelos con diferentes características. Para ello nos centraremos en el estudio de los procesos de adsorción-desorción debido a la importancia que revisten, al influir en todos los demás procesos que afectan al comportamiento del plaguicida en el suelo. Para llevar a cabo este objetivo se plantearan los siguientes subobjetivos:

- Caracterización de los diferentes componentes y propiedades fisico-químicas de 6 suelos localizados en la provincia de Sevilla

-
- Estudio de la adsorción de Norflurazón en los suelos anteriormente caracterizados y estudio de la desorción como medida de la irreversibilidad de la adsorción.
 - Estudio de la influencia de las distintas propiedades de los suelos en los procesos de adsorción-desorción de Norflurazón.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN COLOIDAL DEL SUELO.

La fracción activa o fracción coloidal del suelo es la formada por las partículas de diámetro inferior a 2 micras, desde un punto de vista textural. Esta fracción es la que determina fundamentalmente las propiedades físicas y químicas de los suelos, ya que por tratarse de partículas de pequeño tamaño poseen una alta superficie o alta reactividad superficial, siendo la parte dominante en las interacciones entre moléculas de plaguicidas y el suelo.

Las reacciones en interfase sólido-líquido en los suelos son las responsables de muchos de los procesos que se dan en dicho medio. Estas reacciones, en gran parte, regulan o limitan la movilidad de nutrientes, de contaminantes y, en general, de cualquier especie química que esté presente en los suelos de forma más o menos soluble.

Los componentes coloidales se dividen en:

- Orgánicos: compuestos por sustancias húmicas y no húmicas.
- Inorgánicos: compuestos principalmente por silicatos laminares o minerales de la arcilla y por óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al, Mn y Ti, fundamentalmente.

De estos componentes coloidales del suelo, el conocimiento que se tiene de las estructuras de los coloides orgánicos está muy limitado, sobre todo de las sustancias húmicas, debido a su complejidad y heterogeneidad. Sin embargo, los coloides inorgánicos son los que presentan unas estructuras más conocidas, pues éstas son más o menos definidas y continuas, pudiéndose estudiar mediante el empleo de técnicas analíticas modernas.

2.1.1. Componentes orgánicos.

La materia orgánica es muy importante en los procesos de adsorción, si bien su contenido en los suelos, especialmente en los agrícolas, es menor que el de los compuestos inorgánicos. Los coloides orgánicos juegan un papel fundamental en el caso de los contaminantes orgánicos poco solubles en agua o hidrófobos, de tal forma que muchas veces la retención de plaguicidas u otros compuestos orgánicos se refiere al contenido en materia orgánica (K_{oc}) de los suelos. Los materiales orgánicos de los suelos tienen en general una capacidad de adsorción más grande que los minerales, sin

embargo diversos factores influyen y modifican dicha capacidad una vez que se considera el suelo como un conjunto de diversos constituyentes (Calvet, 1980).

Los componentes orgánicos de la fracción coloidal del suelo pueden clasificarse en dos categorías:

a) Sustancias no húmicas: constituidas por macromoléculas orgánicas cuya estructura química y constitución están relativamente bien caracterizadas, tales como enzimas, ácidos nucleicos, polisacáridos, proteínas, lípidos, pigmentos, resinas, ligninas y taninos, junto con una amplia variedad de compuestos específicos. En general tienen bajo peso molecular y constituyen un material de transición para la formación de las sustancias húmicas, ya que, en general, se descomponen y metabolizan con rapidez. Son empleados como sustratos por los microorganismos y presentan una naturaleza transitoria.

b) Sustancias húmicas: productos más o menos alterados, de color oscuro, naturaleza lignoproteica, carácter ácido, polidisperso de peso molecular relativamente alto, químicamente complejos y de propiedades no bien definidas, siendo un material estable. Son los materiales orgánicos del suelo con mayor contenido en carbono (Bohn, 1976). Se pueden dividir en tres grupos según su solubilidad a diferentes valores de pH: ácidos húmicos, solubles en álcalis; ácidos fúlvicos, solubles en álcalis y ácidos; y huminas, insolubles en álcalis y en ácidos. Estas tres fracciones húmicas son similares unas a otras, pero difieren en sus pesos moleculares y contenido en grupos funcionales, siendo los ácidos fúlvicos los de menor peso molecular pero mayor contenido en grupos funcionales oxigenados que las otras dos fracciones. Las características más importantes que tienen todas las fracciones húmicas son: resistencia a la degradación microbiana, facilidad para formar sales estables solubles e insolubles en agua, así como complejos con iones metálicos y óxidos, interacciones con minerales de la arcilla y compuestos orgánicos. Como consecuencia de estas características en general las sustancias húmicas:

- Aumentan la fertilidad de los suelos.
- Aumentan la capacidad calorífica del suelo, disminuyendo su conductividad térmica (absorben hasta un 80% de la radiación solar).
- Conservan la estructura del suelo, debido a su naturaleza coloidal, a la unión

mediante cationes como Ca, Mg, Fe y Al y al aumento de la actividad microbiana.

- Presentan elevada capacidad de retención de agua.
- Mejoran la permeabilidad del suelo a gases y agua, debido al aumento de la porosidad.
- Aumentan la Capacidad de Intercambio Catiónico y el poder tampón del suelo.
- Promueven la actividad rizogénica y la capacidad de absorción de nutrientes al elevar la permeabilidad de la membrana celular.
- Favorece la germinación de las semillas.
- Contrarresta el efecto de algunas toxinas.
- Todo esto hace que se cree un ambiente más favorable para el desarrollo de las plantas, facilitando el transporte de elementos nutritivos disponibles, especialmente metales traza.

2.1.2. Silicatos laminares o minerales de la arcilla.

Junto con la materia orgánica del suelo, los silicatos son los componentes más importantes de la fracción arcilla desde el punto de vista de la adsorción, tanto por su abundancia en los suelos como por presentar altos valores de superficie específica y capacidad de cambio, así como por poseer en su mayoría una apreciable superficie interna, que en algunos casos, es accesible a moléculas orgánicas de gran tamaño (Theng, 1974; Raussell-Colom y Serratosa, 1987).

Están formados por un grupo muy amplio de minerales de dimensiones de celda unidad muy parecida. La red atómica de los silicatos laminares o minerales de la arcilla está formada por una unidad estructural compuesta por tetraedros SiO_4 , que comparten sus vértices, y otra constituida por dos planos de oxígeno o hidroxilos entre los que iones Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , etc., se encuentran ocupando intersticios en coordinación octaédrica. Los distintos silicatos difieren en la naturaleza, disposición y modo en como se ordenan ambos tipos de unidades estructurales en la lámina elemental. La disposición de las capas puede realizarse de las siguientes formas:

a) En proporción 1:1, dando lugar a los minerales de la arcilla de fórmula general $\text{M}_{2-3} \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ llamados del tipo 1:1. Podemos citar los subgrupos de la caolinita y de la serpentina.

b) En proporción 2:1, estando la capa de octaedros situada entre dos de tetraedros y de fórmula general $M_{2-3} Si_4O_{10}(OH)_2$ siendo estos minerales del tipo 2:1. Pertenecen a este tipo las esmectitas dioctaédricas, la montmorillonita y la vermiculita, por ejemplo.

c) En proporción 2:1:1, de forma que se unen cuatro capas, resultando un mineral en el que unidades del tipo 2:1 alternan con planos $M(OH)_{2-3}$ en el que los M^{2+} o M^{3+} están coordinados octaédricamente.

En estas estructuras se pueden dar sustituciones isomórficas del Si^{4+} y/o del $M^{2+/3+}$ por cationes de tamaño similar, pero de carga generalmente más baja. Según el número de cationes sustituidos resultarán minerales de carga superficial diferente. Esta deficiencia de carga positiva puede ser equilibrada mediante la incorporación de cationes, sean o no cambiables.

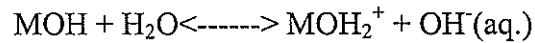
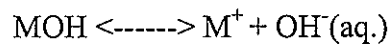
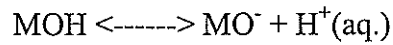
2.1.3. Óxidos y oxihidróxidos.

También presentan gran reactividad superficial. Constituidos por unidades MX_6^{m-6b} , siendo M^{m+} un catión metálico que está rodeado por 6 aniones X^{b-} . Los óxidos y oxihidróxidos son mucho más abundantes en los suelos de lo que se ha venido aceptando hasta ahora, debido a que se pueden encontrar formando películas sobre otros componentes, como silicatos laminares y carbonatos, y su presencia no se puede limitar únicamente a los suelos de carga variable (Fordham y Norrish, 1979).

Los óxidos de aluminio, hierro y manganeso son los más importantes, debido a su gran importancia en la litosfera y a su baja solubilidad en el intervalo normal de pH del suelo.

Estos óxidos y oxihidróxidos pueden, a diferencia de los silicatos laminares, sintetizarse en el laboratorio en condiciones semejantes a las de su formación en el suelo, por lo que el estudio de estos modelos sintéticos ha contribuido al conocimiento actual de su papel en los suelos.

Al ser la superficie de los componentes del suelo una terminación brusca de la ordenación interna del cristal, la exposición de óxidos o partículas de óxido hidratado al vapor de agua generalmente da lugar a una adsorción física o química del agua sobre la superficie, y por tanto, la carga sobre las superficies hidroxiladas pueden desarrollarse a través de la disociación anfótera de los grupos hidroxilos superficiales, o por adsorción de H^+ u OH^- según el esquema siguiente:



Tanto la concentración de iones determinantes del potencial como la carga superficial neta son dependientes del pH. Al valor de pH en el que la carga superficial neta es cero, se le denomina punto cero de carga (PZC).

2.2. PLAGUICIDAS

La FAO/OMS define el término plaguicida como cualquier sustancia o mezcla de ellas utilizada para prevenir o controlar plantas o animales indeseables e incluso aquellas otras destinadas a utilizarse como regulador del crecimiento de la planta, defoliante o desecante.

Según su naturaleza química, los plaguicidas pueden agruparse en varias clases, pudiéndose clasificar como (Ware,1983; García y Hernanz, 1987):

1.-Insecticidas y acaricidas

*Organoclorados: endosulfan, DDT, dicofol, lindano.

*Organofosforados: paratión, fenitrotión, dimetoato, metidation, malation, triclorfon.

*Organosulfurados: tetradifon, clorfeson

*Carbamatos: cabaril, aldicarb, metiocarb, pirimicarb, metomilo, butocarboxim, cabofurano.

*Otros grupos: formamidinas (amitraz), dinitrofenoles (dinocap), tiocianatos orgánicos (lethane), organoestánnicos (fenbutestan), compuestos de flúor (fluoruro sódico), insecticidas naturales (piretrinas, nicotina), piretroides sintéticos (cipermetrina), compuestos inorgánicos (azufre, arseniatos).

2.-Herbicidas:

*Inorgánicos: sulfamato amónico, boratos.

*Orgánicos: Aceites derivados del petróleo, derivados organoarsenicales (DSMA), ácidos fenoxialifáticos (2,4-D, MCPA), amidas sustituidas (propanil), nitroanilinas (triflularin), ureas sustituidas (diuron, linuron), carbamatos (profam), tiocabamatos (EPTC), triazinas, triazoles, derivados de la piridina, uracilos sustituidos (atrazina, simazina, amitrol, bromacilo), ácidos alifáticos (dalapon), ácidos aril alifáticos (dicamba), derivados fenólicos (PCP), bupiridilos (diquat, paraquat).

3.-Fungicidas:

*Inorgánicos: azufre, cobre, mercurio.

*Orgánicos: ditiocarbamatos (maneb, zineb), tiazoles (etridiazol), triazinas (anilazina), aromáticos sustituidos (HCB, dicloran), dicarboxiamidas (captan, folpet), dinitrofenoles (dinocap), quinonas, organoestánnico.

4.-Otros:

*Nematicidas

*Rodenticidas

*Desinfectantes del suelo

El producto activo plaguicida es obtenido por la industria química con un grado de pureza variable. Este producto, llamado técnicamente puro no es apto para uso agrícola, por lo que debe acondicionarse antes en una “formulación”. Esta contiene la materia activa o producto puro más o menos diluido en un soporte sólido o en un disolvente líquido y sustancias auxiliares que mejoran su acción (coadyuvantes). Estas formulaciones pueden aplicarse de forma directa o dispersas en agua.

2.2.1 Origen de los plaguicidas en el suelo

Unas veces se debe a los tratamientos que se efectúan directamente a las partes aéreas de las plantas para combatir sus plagas, donde un 50% aproximadamente del producto utilizado se deposita en el suelo; o bien, por arrastre del incorporado a la planta por acción de la lluvia o del viento. Este es el caso que normalmente se presenta en la aplicación de insecticidas, fungicidas y herbicidas.

Otras veces el tratamiento se hace directamente al suelo, como en la aplicación de nematicidas y algunos herbicidas, apareciendo el producto en cantidades mayores.

En menor proporción, pueden también proceder de restos vegetales diversos que

quedan en el suelo al recolectar el cultivo, o desprendidos durante el tratamiento. También hay que considerar el arrastre de restos suspendidos en la atmósfera por el viento o la lluvia.

2.3. INTERACCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS CON LOS SUELOS.

Puesto que los plaguicidas son compuestos orgánicos con propiedades tóxicas, es necesario saber qué tipo de interacción existe entre estos compuestos y los suelos, así como con sus constituyentes.

Las interacciones que tiene lugar entre las moléculas del plaguicida y las fracciones coloidales del suelo están influenciadas considerablemente por la humedad, temperatura, pH, contenido en minerales y contenido en materia orgánica del suelo. A su vez, también están relacionadas con las características de los componentes orgánicos en cuanto a solubilidad en agua, polaridad, tamaño molecular y características químicas. De acuerdo con esto el grado de adsorción de un plaguicida por el suelo depende de la naturaleza de la fracción coloidal y de la estructura química del compuesto.

2.3.1. Evolución de los plaguicidas en el suelo

Cuando un plaguicida se aplica al campo, éste se distribuye en las distintas fases del ambiente (suelo, agua, aire, animales y plantas). Esta distribución dependerá tanto de las propiedades del plaguicida como de las propiedades de las distintas fases. Entre las propiedades del plaguicida está la solubilidad, y por ello, todos los factores susceptibles de hacerla variar tienen una gran influencia en la dinámica del plaguicida. Desde este punto de vista, los procesos de adsorción y desorción son, entre los distintos factores a considerar, los más importantes.

El proceso de adsorción se debe a la atracción entre una superficie sólida y un vapor o disolución, y resulta de la interacción de fuerzas que emanan de la superficie del adsorbente y las moléculas o iones del adsorbato.

El concepto es aplicable al caso de los plaguicidas. Estos pueden actuar como adsorbatos y quedar retenidos en el suelo, que actúa como adsorbente. Los procesos de la dinámica de los plaguicidas en suelos pueden englobarse en dos grupos: procesos de transferencia y procesos de transformación.

Entre los procesos de transferencia se encuentran:

a) Absorción, exudación y retención por las plantas: Depende de las propiedades del

herbicida (Ashton y Crafts, 1981; Fedtke, 1982) tanto para maleza como para plantas de interés agrícola. Herbicidas como el 2,4-D son de moderada a alta solubilidad en agua y son muy móviles tanto fuera como dentro de las plantas, mientras que herbicidas de dinitroanilina son muy insolubles y muy inmóviles en plantas. Normalmente, la cantidad de un herbicida móvil absorbido y retenido por la planta alcanza un 5-10 % de la cantidad total aplicada.

b) Adsorción-desorción: Estos procesos serán estudiados con más detalle en otro apartado posterior, debido a la importancia que revisten, al influir en todos los demás procesos.

c) Volatilización: Es un proceso frecuente en el movimiento y desaparición de plaguicidas en el suelo, que consiste en el flujo del compuesto hacia la fase aire y supone uno de los mecanismos de pérdida de masa hacia la atmósfera. La volatilidad potencial está relacionada con su presión de vapor, pero la volatilidad efectiva depende, además de la temperatura, composición del suelo, contenido en agua, naturaleza del plaguicida y grado de adsorción.

d) Lixiviación y flujo capilar: Se le denomina también percolación o flujo de masas. La lixiviación es un proceso frecuente de transporte de los plaguicidas en profundidad a lo largo del perfil del suelo, que puede tener lugar tanto si el plaguicida está en solución como en fase sólida (por arrastre mecánico o lavado del mismo), debido a la influencia del agua, tanto de riego como de lluvia. Los procesos de movimiento de masas y de difusión están implicados en ambos casos (Hartley y Graham-Bryce, 1980; Taboada y col., 1994). Los factores a tener en cuenta que influyen en la lixiviación son: las características físico-químicas del suelo (White y col., 1986), frecuencia e intensidad de la lluvia y el riego (Wietersen y col., 1993), solubilidad del plaguicida, posibilidad de adsorción del plaguicida en los coloides del suelo.

e) Erosión: Al estar los plaguicidas tan íntimamente ligados a las partículas del suelo, ya sea por adsorción sobre las mismas o por simple mezcla, estas partículas pueden actuar como portadores del plaguicida sobre la superficie del suelo cuando son movidas de un lugar a otro por el agua o el aire, mediante el proceso de erosión.

f) Difusión: Es el proceso por el cual el plaguicida es transportado en el suelo como resultado accidental debido a sus energías térmicas. A causa de ellas, hay un neto movimiento de posiciones de alta concentración a otras de menor concentración, y su

importancia depende fundamentalmente de su solubilidad y de la presión de vapor del plaguicida. Los factores más influyentes en la difusión de los plaguicidas en el suelo son: la solubilidad, la temperatura (la difusión tiende a aumentar al hacerlo la temperatura), la humedad y porosidad del suelo (al aumentar la humedad, aumenta la difusión), la densidad de vapor y el grado de adsorción del plaguicida (un incremento de la adsorción reduce la difusión, por lo que altos contenidos de humus, arcillas u óxidos de hierro y aluminio, al aumentar la adsorción del plaguicida, incidirá en su disminución).

Y entre los procesos de transformación:

a) Degradación química y microbiológica: Están íntimamente ligadas entre sí siendo difícil establecer independencia entre ellas por lo que se denomina degradación bioquímica.

La degradación química procede principalmente por reacciones de hidrólisis, oxidación y reducción, pudiéndose dar también isomerización, deshalogenación, desalquilación, reacciones de bismutación y reacciones con radicales libres.

La degradación microbiológica es quizá el mecanismo de descomposición de plaguicidas más importante, en el que las bacterias, algas y hongos del suelo los descomponen y los usan como fuente de alimentos y energía para su crecimiento.

La descomposición bioquímica de los plaguicidas depende principalmente de la estructura química de la molécula y de las condiciones del sistema suelo: composición, humedad, aireación, sustancias catalizadoras, microorganismos.

b) Degradación fotoquímica: Consiste en la degradación no biológica de herbicidas mediante la luz solar. La cantidad de herbicida fotoquímicamente degradado depende de la susceptibilidad de la molécula, de su exposición a la luz, que depende a su vez del método de aplicación, del tiempo de exposición, del grado de adsorción del plaguicida en el suelo, de la presencia de catalizadores fotoquímicos, del pH del suelo y del grado de aireación del suelo.

2.4. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO

Los procesos de adsorción-desorción son los más importantes, ya que condicionan directa o indirectamente la magnitud de los demás. Así por ejemplo, los procesos de adsorción disminuyen la volatilización, la biodegradación, la biodisponibilidad y el movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo de los plaguicidas.

La adsorción puede definirse como cualquier cambio en la concentración en una interfase que es diferente del seno de la fase (solución, gas, sólido). El sistema suelo es un sistema complejo, estando formado por muchas fases que incluyen sólidos, partículas coloidales, solución del suelo, solutos como nutrientes, plaguicidas y otras sustancias orgánicas naturales presentes, gases como CO₂, O₂, y vapores de herbicidas volátiles y otros orgánicos.

2.4.1. Mecanismos de adsorción derivados de las propiedades fisicoquímicas del plaguicida

Los herbicidas iónicos son adsorbidos por los coloides del suelo mediante fuerzas coulombicas dependiendo de su carga iónica. Los herbicidas catiónicos se adsorben por reacciones de intercambio catiónico, las especies aniónicas son repelidas por los coloides del suelo cargados negativamente y atraídas hacia los cargados positivamente. Por otra parte, los aniones fosforados se complejan con los coloides del suelo por intercambio de ligando y por reacciones de precipitación. Los plaguicidas que se presentan en forma molecular se unen a los coloides del suelo por enlaces de hidrógeno (fuerzas dipolo-dipolo dirigidas directamente), complejos de transferencia de carga, o por fuerzas de Van der Waals, de London o Debye.

Los diferentes mecanismos de adsorción dan lugar a diferentes tipos de isothermas (Calvet, 1989). De acuerdo con Giles y col. (1960), se pueden establecer cuatro tipos diferentes de isothermas, que implican una afinidad distinta del adsorbato por el adsorbente:

- Isoterma tipo S: presentan una pendiente inicial baja que aumenta con la adsorción y vuelve a disminuir a adsorción alta. Sugiere una afinidad de la superficie por el adsorbato menor que la de la solución, probablemente debido a competencia entre el adsorbato y el disolvente.

- Isoterma tipo L: indican una afinidad relativamente alta de la superficie por el adsorbato, que disminuye al aumentar la adsorción como consecuencia de una

disminución en la superficie disponible, de aquí que la pendiente vaya disminuyendo con la adsorción hasta alcanzar un valor constante.

- Isotermas tipo H: son un caso extremo de la curva L, con una pendiente inicial muy grande, sugiriendo una afinidad muy alta.

- Isotermas tipo C: presentan una pendiente constante hasta alcanzar la adsorción máxima posible, y es debida a una distribución constante del adsorbato entre la interfase y la solución.

El proceso inverso de la adsorción es la desorción, y ésta puede ser total (adsorción reversible) o puede no serlo en gran medida (adsorción parcialmente irreversible). Las diferencias entre las isotermas de adsorción y desorción obtenidas para un mismo soluto es lo que se denomina histéresis, es decir, la cantidad de soluto retenido por el adsorbente en los procesos de desorción es diferente de la esperada de acuerdo con su isoterma de adsorción, para una concentración de equilibrio dada.

Mediante la ecuación de Freundlich se puede describir la adsorción de herbicidas por suelos en sistemas acuosos multicomponentes:

$$x/m = K C^n$$

El término x/m refleja la cantidad de herbicida adsorbido por el suelo, K es una constante que refleja la capacidad de adsorción, C es la concentración del herbicida en solución, y n es una constante relacionada con la intensidad de enlace y con la curvatura que presenta la isoterma de adsorción.

La fracción de herbicida adsorbido puede ser mayor o menor para otros herbicidas en suelos diferentes. Asumiendo que $1/n$ sea igual a 1.0, la ecuación anterior puede ser reordenada para dar lugar a un coeficiente de distribución para un herbicida dado en un suelo determinado, según la expresión:

$$K = [x/m]/C = C_s/C_e$$

Siendo C_s la cantidad de herbicida en el suelo y C_e la cantidad de herbicida en solución. Los valores de K se encuentran normalmente altamente correlacionados con el contenido de materia orgánica de los suelos, aumentando a medida que aumenta el contenido de dicha materia orgánica. Si asumimos que los herbicidas se adsorben sólo por superficies orgánicas y que el porcentaje de carbono orgánico del suelo es conocido, se puede calcular un valor K_{oc} (coeficiente de partición) para un herbicida dado

adsorbido por un determinado suelo:

$$K_{oc}=[K/\% \text{ carbono orgánico}] \times 100$$

De acuerdo con Kanazawa (1989) y Weber (1991), se obtienen altos valores de K_{oc} para herbicidas con propiedades catiónicas y compuestos lipofílicos de baja a extremadamente baja solubilidad. El valor de K_{oc} para un herbicida con propiedades básicas es dependiente del pKa del compuesto (cuanto mayor sea el pKa tanto mayor es el K_{oc}). El valor de K_{oc} para un herbicida con propiedades ácidas es también dependiente del pKa del compuesto y del pH del sistema (cuanto menor el pH, mayor K_{oc}). El K_{oc} para herbicidas no iónicos está normalmente inversamente relacionado con las solubilidades en agua de los compuestos.

Como se mencionó anteriormente, los procesos de adsorción-desorción no sólo están influenciados por la naturaleza físico-química de los plaguicidas sino también por otra serie de factores suelo-dependientes. Entre estos se pueden citar por la humedad, temperatura, pH, contenido en minerales y contenido en materia orgánica del suelo.

2.4.2. Influencia de la humedad, temperatura y pH en la adsorción de plaguicidas.

En general adsorción aumenta al disminuir el contenido en agua del suelo. La humedad influye de manera negativa en la adsorción de los plaguicidas que son muy volátiles puesto que en condiciones de baja humedad éstos son adsorbidos mientras que en caso contrario permanecerían mayoritariamente en la solución del suelo, por lo que aumentaría las pérdidas por volatilización, y por tanto la efectividad.

El contenido en humedad del suelo condiciona la adsorción puesto que puede afectar no sólo a la solubilidad del plaguicida, sino también al comportamiento de los constituyentes del suelo en la retención de los compuestos orgánicos.

Se ha visto la adsorción de herbicidas se ve disminuida con el incremento de la temperatura. Además este factor también influye en la solubilidad de los plaguicidas, afectado de manera indirecta a la adsorción.

El pH del suelo puede condicionar a las cargas de la fracción coloidal del mismo y, como se ha comentado anteriormente, a las moléculas de plaguicida según la naturaleza química de éste.

2.4.3. Adsorción de plaguicidas sobre la materia orgánica.

Como ya se ha mencionado, la materia orgánica tiene un papel muy importante en los procesos de adsorción-desorción y posterior movilidad de plaguicidas. Ello es debido a propiedades como la capacidad de cambio de cationes en las sustancias húmicas, que es más alta que la de los silicatos laminares, siendo del orden de 200 a 400 meq/100 g, y poseen además un gran área superficial. De hecho su importancia es tal, que se define un coeficiente para describir la adsorción de plaguicidas en suelos normalizado de acuerdo con el contenido de materia orgánica, ya descrito anteriormente.

Los mecanismos que operan en la adsorción de plaguicidas en la materia orgánica son el cambio iónico, cambio de ligando, fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, procesos de ión-dipolo y coordinación, a los que añadir complejos de transferencia de carga y enlaces hidrofóbicos. Dichos mecanismos se encuentran solapados, siendo a veces difícil su distinción.

La materia orgánica, concretamente las sustancias húmicas, presentan un alto contenido en grupos químicos de naturaleza diferente, estando presente tanto componentes hidrofílicos como hidrofóbicos. Los compuestos de baja solubilidad en agua se adsorberán preferencialmente en estas áreas hidrofóbicas mediante los llamados enlaces hidrofóbicos. La partición de los plaguicidas sobre estas superficies hidrofóbicas se realiza por interacciones soluto-solvente débiles, que son especialmente importantes en el caso de plaguicidas no iónicos, los cuales poseen altos valores de K_{oc} (Weber y Swain, 1993; Loux y col., 1989).

La adsorción a través de intercambio catiónico, por ejemplo en el caso de los plaguicidas dicuat, paracuat y clordimeform (Maqueda y col., 1989, 1990, 1993), se da en el caso de plaguicidas que, o bien son catiónicos en solución, o bien pueden aceptar un protón de las superficies ácidas o de la solución del suelo y adsorberse como molécula protonada.

Los enlaces por puentes de H son factibles dependiendo de la polaridad de la molécula del herbicida, que interacciona a través de los grupos funcionales de los ácidos húmicos que contienen hidroxilos y oxígenos (Kozac, 1993).

Las reacciones de transferencia de carga provienen de estructuras redox que las sustancias húmicas poseen, dando lugar a estructuras resonantes por transferencia de

carga con núcleos aromáticos. Mecanismos de transferencia de carga han sido reseñados en el caso de clordimeform (Maqueda y col., 1989).

Por otra parte, los plaguicidas pueden ser incorporados a las sustancias húmicas a través de enlaces covalentes mediante una oxidación acoplada con radicales polimerizados estables. En el caso del 2,4-D existe evidencia de reacciones de oxidación acoplada vía fenólica (Piccolo y col., 1996).

2.4.4. Adsorción de plaguicidas sobre los minerales de la arcilla.

La fijación de moléculas orgánicas por minerales de la arcilla depende tanto de las características del silicato (naturaleza del silicato, densidad de carga laminar, naturaleza del catión que satura el espacio interlaminar, etc.) como de las propiedades de las moléculas adsorbidas (grupos funcionales, tamaño, capacidad de protonación, etc). En líneas generales las reacciones implicadas pueden clasificarse de la siguiente forma:

A) Procesos de cambio iónico: Adsorción de moléculas cargadas.

A.1) Cambio catiónico: El mecanismo de adsorción de moléculas cargadas por cambio catiónico se explica mediante el intercambio que puede producirse entre cationes minerales adsorbidos que compensan parte de las cargas superficiales de la arcilla y los cationes orgánicos presentes en la fase líquida en contacto con ella. El enlace tiene lugar por fuerzas electrostáticas:



Donde M^+ representa al catión mineral y A^+ a la molécula orgánica cargada.

Aunque existen pocos plaguicidas catiónicos, han sido ampliamente estudiados los herbicidas dicuat, paracuat, clordimeform y clormequat (Hermosín y Pérez Rodríguez, 1984; Morillo, 1988; Maza, 1989; Maqueda y col., 1994; Weber, 1994). Todos son bases fuertes y se ionizan completamente en agua. Debido a su carácter iónico, son altamente solubles en agua y fácilmente adsorbidos por los minerales de la arcilla.

Los cationes orgánicos presentan una serie de propiedades diferentes de los inorgánicos, las cuales determinan el proceso de cambio iónico en las arcillas:

*La adsorción está influida por otras fuerzas, como enlaces de hidrógeno, ión-dipolo y otras fuerzas físicas, cuya importancia depende en cada caso de factores tales como peso molecular, grupos funcionales y configuración de la molécula.

*La interacción del catión orgánico con el disolvente empleado puede hacer cambiar la adsorción de dicho catión

*Efecto de densidad y tipo de carga laminar: Condiciona la orientación de las moléculas en el espacio interlaminar.

*"Irreversibilidad" de la reacción de cambio: La adsorción de plaguicidas catiónicos en suelos es prácticamente irreversible en las condiciones normales de los mismos. Por esta razón, su actividad herbicida desaparece rápidamente, mientras que su persistencia química es muy elevada, por lo que su adsorción produce una contaminación permanente del suelo, bloqueando en parte la capacidad de cambio de los minerales de la arcilla.

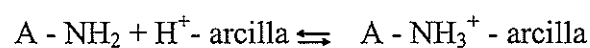
*Influencia del catión inorgánico de cambio: Hay cationes inorgánicos que tienen más tendencia que otros a desplazarse de los minerales de la arcilla (Sparks, 1985).

A.2) Adsorción de moléculas orgánicas protonadas: Muchos compuestos orgánicos pueden adsorberse en el espacio interlaminar de los minerales de la arcilla protonándose y convirtiéndose en cationes. La protonación puede tener lugar en la misma superficie de la arcilla o previamente en solución.

La protonación en la superficie de la arcilla depende de la acidez superficial, y la protonación en solución depende del pH de la misma. En ambos casos hay que tener en cuenta el valor de pKa del compuesto. Cuando la protonación se da en solución, la especie protonada se adsorbe por intercambio catiónico.

La protonación en la superficie de la arcilla puede darse mediante tres mecanismos diferentes:

1.- Transferencia de protones que ocupan sitios de cambio:

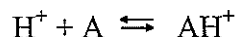


2.- Donación de protones del agua asociada a un catión interlaminar (hidrólisis):



El grado de desplazamiento de la reacción depende del poder polarizante del catión (o sea, de su carga y radio iónico) pues cuanto mayor sea, más polarizadas están las moléculas de agua (Morillo, y col. 1991).

Los protones obtenidos pueden ser tomados por una base orgánica



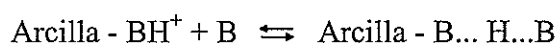
La especie protonada se adsorbe a continuación por cambio catiónico.

3.-Transferencia de protones de otras especies protonadas presentes:

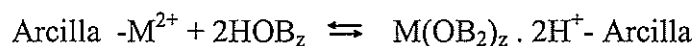


Un grupo importante de herbicidas que presentan este tipo de interacción son las triazinas sustituidas. Estos compuestos poseen un carácter débilmente básico, por lo que su existencia en forma de catión dependerá de su capacidad para adquirir un protón, siendo entonces adsorbidos mediante intercambio catiónico. La adsorción de estos compuestos aumenta con el pH de la solución, hasta llegar al pKa del compuesto, a partir del cual disminuye su adsorción. El pKa depende de la naturaleza de los sustituyentes del anillo triazínico.

A.3) Formación de hemisales: Cuando una molécula B, adsorbida bajo forma catiónica protonada, fija otra molécula B mediante la formación de un compuesto donde el protón H^+ es compartido:

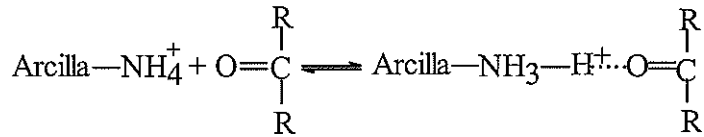


A.4) Cambio aniónico: En contra de lo que cabría esperar, también se ha observado la adsorción de aniones por minerales de la arcilla:



B) Procesos de enlace de hidrógeno:

B.1) Enlace de hidrógeno orgánico-orgánico: Cuando los cationes de cambio de la arcilla son orgánicos, existe la posibilidad de que éstos interaccionen con otras especies orgánicas mediante enlaces de H (es un proceso parecido a la formación de hemisales. El protón permanece asociado al catión orgánico inicialmente presente, pero interacciona con grupos polares negativos de la otra molécula.

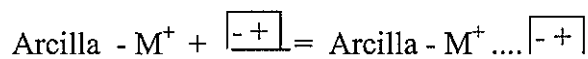


B.2) Procesos por puentes de agua: Implica la unión de moléculas orgánicas polares al catión metálico de cambio a través de las moléculas de agua de su primera esfera de hidratación (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1987; Roldán y col., 1991; Weber y Swain, 1993)

C) *Procesos de cambio de ligandos: Enlaces por transferencia de carga.*

Interacción que se produce cuando existe una transferencia de electrones entre un dador rico en electrones y un aceptor deficiente en electrones (Sprankle y col., 1975). Estas reacciones se dan con más frecuencia con óxidos y con las sustancias húmicas del suelo, como se verá en otro apartado de este trabajo, más que con minerales de la arcilla.

D) *Ión-dipolo y coordinación*: Interacción entre los dipolos de las moléculas orgánicas neutras y los cationes de cambio del silicato, bien directamente o a través del agua de hidratación del catión. La naturaleza del catión saturante del mineral de la arcilla y el agua asociada a él juegan un papel muy importante, ya que determinan la acidez superficial de la arcilla.



Se establece una competencia entre los dipolos de agua de la esfera de hidratación del catión M^+ y las moléculas polares que se adsorben, pues ambos tienden a estar rodeando al catión de cambio.

Entre los plaguicidas polares, los compuestos que presentan mayor interés en estos procesos de adsorción son los carbamatos y los plaguicidas organofosforados (Franci y col., 1990; Pusino y col., 1991).

La interacción con los cationes de cambio se puede dar directamente, sustituyendo a dipolos de agua de la primera esfera de hidratación, dando lugar a un enlace ión-dipolo, o bien, sin desplazar al agua, dando lugar a un enlace por puentes de agua.

La adsorción de plaguicidas también puede darse por coordinación, es decir, por la formación de complejos estables con los cationes de cambio. Esto le ocurre al plaguicida aminotriazol con Ni y Cu, principalmente, aumentando su adsorción cuando el catión de cambio es uno de ellos. También le ocurre al glifosato en presencia de Fe y Al.

E) *Fuerzas de Van der Waals*: Son fuerzas físicas, relativamente débiles, que se superponen a las demás interacciones. Es el resultado de la atracción entre dipolos entre moléculas cercanas, por eso disminuyen cuando aumenta la distancia entre ellas. Estas fuerzas son por tanto mayores cuanto mayor sea el tamaño de la molécula adsorbida.

2.4 5. Adsorción de plaguicidas sobre óxidos y oxihidróxidos.

La adsorción de plaguicidas sobre óxidos es importante, especialmente en plaguicidas ácidos, por interacciones electrostáticas vía adsorción del anión del herbicida sobre sitios de cargas, independientes del pH, cargados positivamente (Maqueda y col., 1986; Loux y col., 1989b). Madrid y Díaz-Barrientos (1991) sugirieron que este mecanismo es el que parece estar operando en la adsorción del plaguicida 2,4-D sobre lepidocrocita, atribuyendo la menor adsorción de este plaguicida en presencia de fosfato, al efecto que la carga negativa de este último tiene sobre el potencial eléctrico y no a una competencia por los sitios de adsorción. Además de estas interacciones electrostáticas, otros mecanismos que pueden estar operando en la adsorción de plaguicidas sobre óxidos son interacciones dipolo-dipolo, como es el caso de la hidracida maleica sobre lepidocrocita (Roldán y col., 1991) y la adsorción de primisulfuron sobre ferrihidrita, goetita, buserita y silica (Ukrainczyk y Ajwa, 1996).

En el estudio del plaguicida clorsulfuron, también ácido, se observó una estrecha relación entre la adsorción de este plaguicida y el número de grupos protonados FeOH_2^+ (Borggaard y Streibig, 1988). Sin embargo, a bajos pHs, la disminución en la adsorción de clorsulfuron no es fácilmente explicable si la protonación de grupos hidroxilos se considera el único factor importante en su adsorción. Los resultados pueden ser explicados atendiendo a otro mecanismo, como es el intercambio de ligado entre los grupos hidroxilos y el plaguicida. Este mecanismo es el que parece estar teniendo lugar también entre óxidos de hierro y el plaguicida organofosforado glifosato (Sprankle y col., 1975).

MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.- MATERIALES.

3.1.1. Suelos.

Para la realización del presente trabajo se ha utilizado la fracción inferior a 2 mm de seis suelos distintos, todos ellos tomados del horizonte superficial (0-20 cm).

Los suelos denominados 5, 2 y 1 proceden del término municipal de Coria del Río (Sevilla). El primero se trata de un suelo calizo con un horizonte superficial de un Typic Xerorthent mientras que el suelo 1 está clasificado por la FAO como Fluvisol o como Xerofluent según la Soil Taxonomy (ST). Su latitud es de 37° 17' 28" N y longitud 6° 22' 0" W. El suelo 2 está clasificado como Cambisol (FAO) o como Typic Xerochrept (ST) y se encuentra en una latitud de 37° 16' 57" N y una longitud 6° 3' 54" W.

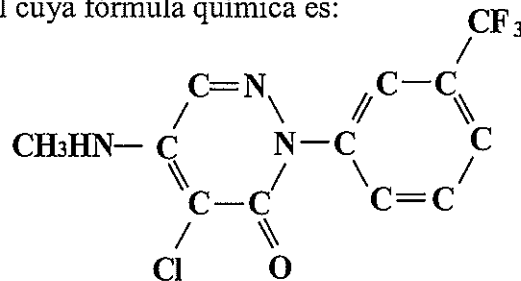
El tercer suelo utilizado, denominado 4, está clasificado como un Vertisol según la FAO. Desde el punto de vista geográfico este suelo pertenece al término municipal de Lebrija (Sevilla), en el área delimitada por las coordenadas 36° 56' 0 de latitud norte y 6° 7' 0" de longitud oeste.

3 es un suelo procedente del término de Tocina (Sevilla) situado a 37° 37' 20" latitud norte y a 5° 48' 20" longitud oeste. Se trata de un Fluvisol (FAO) o Xerofluent según la Soil Taxonomy (ST).

El quinto suelo empleado, 6, está clasificado como un Vertisol (F.A.O.) y, según la Soil Taxonomy, como un Pelloxeret. Procede del término de Utrera y su localización geográfica se corresponde con las coordenadas geográficas de 37° 7' 0 latitud N y 5 47 20 longitud W.

3.1.2. Plaguicida: Norflurazona.

El Norflurazona (4-cloro-5-metilamino-2-(3-trifluorometilfenil) piridacin-3-ona) es un herbicida residual cuya fórmula química es:



En estado puro es un sólido cristalino, de peso molecular 303.7 y cuya solubilidad a 25°C es de 28mg/l en agua, 50 g/l en acetona, 142 g/l en etanol y 2.5 g/l en xileno. Es estable en soluciones acuosas en el rango de pH 3-9.

Es absorbido por la raíces y traslocado por la planta. Actúa inhibiendo la síntesis de carotenoides. Este herbicida es poco móvil en el suelo resultando selectivo en frutales de hueso y pepita (a partir del 2º año) y en cítricos. Se caracteriza por su larga persistencia, por lo que suele ser suficiente una sola aplicación a finales de otoño o principios de invierno. Después de su aplicación, si no llueve, a los 10-15 días debe regarse ligeramente. Se aconseja aplicar en pre-emergencia de las adventicias. En post-emergencia controla: cañota, ciperáceas, grama y otras perennes.

3.2. MÉTODOS

3.2.1.- Determinaciones Analíticas.

3.2.1.1. Determinación del plaguicida Norflurazona.

La concentración de Norflurazona se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC *Shimadzu*), empleando una columna C₁₈ (Hypersil ODS 515 x 0.4 cm) a una temperatura del horno de 30° C. La fase móvil empleada fue acetonitrilo/agua 40:60, a un flujo de 0.6 ml/min. El volumen de inyección fue de 150 µlitros. Para la detección se usó un detector de fluorescencia, con unas longitudes de excitación y emisión de 294 y 398 nm, respectivamente.

3.2.1.2.- Determinaciones analíticas para la caracterización de los suelos.

Antes de proceder a los diferentes ensayos, las muestras de suelo se secaron al aire a temperatura ambiente, se separaron las piedras y se rompieron los agregados con un rodillo. Las muestras así preparadas se pasaron por un tamiz con luz de malla de 2 mm.

Para los diferentes ensayos se tomaron alícuotas representativas, siguiendo el método del “cuarteado” y para aquellos ensayos con necesidad de un mayor grado de subdivisión se molieron en mortero de ágata.

a) Análisis químico de los suelos.

Se realizó el análisis químico del suelo total, para lo cual, las muestras se sometieron a una disgregación triácida con ácido fluorhídrico, ácido nítrico y ácido perclórico

“Adsorción-desorción de Norflurazona en suelos de diferentes características físico-químicas”

siguiendo la metodología propuesta por Bennet y col. (1962) con ligeras variantes (Pérez Rodríguez y col., 1990). Por este procedimiento se evapora la sílice como SiF_4 .

Para la disgregación se partió de 1.25 g de muestra seca y molida finamente en mortero de ágata que se colocaron en una cápsula de teflón a la que se le añadieron 10 ml de ácido nítrico 1:1 y 10 ml de ácido perclórico 1:1, dejándola en reposo durante 15 minutos. Al cabo de los cuales, se adicionaron 20 ml de ácido fluorhídrico y se evaporó a sequedad. Este tratamiento se repitió con ácidos nítrico y perclórico llevándola a sequedad hasta la desaparición total de humos blancos. Finalmente, una vez frío, se humedeció añadiéndose 3 ml de ácido clorhídrico concentrado y se calentó suavemente hasta disolución total de la muestra. Una vez fría, se filtró y se enrasó hasta 50 ml.

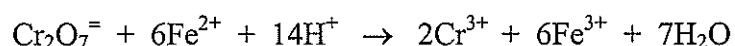
A partir de esta disolución base se prepararon diferentes diluciones, acordes con las concentraciones de los elementos en la muestra.

Las concentraciones de los elementos se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica para el Al, Fe, Ca y Mg, así como para los elementos minoritarios Cu, Ni, Co, Pb, Cr, Na y K.

Para los elementos mayoritarios, los resultados se expresan en porcentajes de óxidos respecto a la muestra seca, y para los minoritarios, en mg/Kg.

b) Determinación del carbono orgánico total.

Existe más de un método para determinar el carbono orgánico total de un suelo. El método seguido ha sido el basado en la técnica descrita por Walkley y Black (1934), que consiste en la oxidación de la materia orgánica con dicromato potásico ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de ácido sulfúrico y posterior valoración del dicromato no reducido con sal de Mohr (valoración por retroceso), según la reacción:



Para ello se tomaron 2 g de muestra de suelo, finamente pulverizada y secada en una estufa a 60°C durante toda la noche. La muestra una vez pesada se introdujo en un matraz erlenmeyer de 500 ml y se le agregaron 10 ml K_2CrO_4 1 N, sometiéndose posteriormente a agitación suave hasta que todo el suelo se hubo empapado de esta solución. A continuación se agregaron 20 ml de ácido sulfúrico concentrado con agitación suave durante treinta segundos, al cabo de los cuales se dejó en reposo durante treinta minutos. Después se añadieron 200 ml de agua desmineralizada y se enfrió hasta

temperatura ambiente. Se añadieron 10 ml de ácido fosfórico concentrado seguido de 1 ml de solución de difenilamina (2.5 g de producto disuelto en 20 ml de agua y 100 ml de ácido sulfúrico concentrado). Nuevamente se enfrió hasta temperatura ambiente e inmediatamente se procedió a valorar el exceso de dicromato no reducido mediante solución de sal de Mohr 0.5 N.

c) Determinación del nitrógeno.

Para la determinación del nitrógeno orgánico de las muestras de suelo, se utilizó el método Kjeldahl, basado en la utilización de una mezcla de selenio, sulfato de cobre como catalizadores de la reacción y sulfato potásico como enaltecedor del punto de ebullición de la mezcla de digestión, transformando el nitrógeno orgánico en sulfato amónico. Para ello, 1 g de muestra finamente pulverizado y secado en estufa a 60°C durante toda la noche, se introdujo en un matraz Kjeldahl, seguido de 1.5 g de mezcla catalizadora y 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, agitándose suavemente el matraz hasta que el ácido mojó perfectamente todo el contenido. Se calentó para efectuar la digestión, elevando la temperatura poco a poco hasta que el líquido tomó un color claro. A partir de este momento, se mantuvo la mezcla en ebullición durante treinta minutos más, al cabo de los cuales se dio por terminada la mineralización.

Una vez frío el mineralizado, se procedió a la destilación y valoración del amoníaco utilizando el aparato de Bouat. Previamente, al mineralizado se le añadieron 10 ml de agua poco a poco y agitando, llevando el contenido a un matraz aforado de 50 ml y lavando con varias porciones de agua. Se tomaron 20 ml del mineralizado y en el matraz de destilación se le agregaron 3 g, aproximadamente, de hidróxido sódico en lentejas, acoplándose inmediatamente al aparato que por calentamiento directo comenzó a destilar. Dicho destilado se valoró con ácido sulfúrico 0.005 N usando el indicador Shiro-Tashiro. (Un mililitro de ácido sulfúrico 0.005 N gastado corresponde a 0.175 mg de nitrógeno).

d) Determinación de la materia orgánica y relación C/N.

El conocimiento de la materia orgánica en el suelo es de gran interés, pero es también importante conocer cual es el estado de dicha materia orgánica y, sobre todo, su grado de humificación. La relación C/N es un buen índice para juzgar la actividad global del humus.

Suponiendo que la materia orgánica contiene el 58% de C, se ha utilizado 1.724 como factor de conversión de carbono orgánico total a materia orgánica, de acuerdo con Jackson (1982).

e) Determinación del pH.

Se siguió el método propuesto por Guitian y Carballas (1976), mediante la medida en pasta saturada de muestra en agua. Para ello un vaso de 50 ml de capacidad, se llenó de muestra hasta las 3/4 partes y se añadieron cantidades sucesivas de agua desmineralizada hasta obtener una pasta espesa. Sin agitar y dejando que el suelo se humedezca por capilaridad se siguió agregando agua hasta que un orificio hecho en el centro con una varilla se cierra lentamente. Se dejó reposar durante treinta minutos, transcurridos los cuales se hizo la medida potenciométrica con electrodo de vidrio.

f) Extracción de hierro, aluminio y manganeso amorfos.

Para determinar el tipo de óxidos presentes en los suelos, se procedió a extraer el hierro, manganeso y aluminio amorfos presentes en dicho suelo, siguiendo el método propuesto por McKeague y Day (1966).

Se han empleado 0.75g de muestra de suelo, a la cual se le han añadido 30 ml de solución tampón ácido oxálico-oxalato amónico a pH 3, agitándose durante cuatro horas en la oscuridad. Posteriormente se filtró la muestra y se tomó una alícuota de 10 ml diluida a 100ml. El hierro, el aluminio y el manganeso se determinaron por absorción atómica y los valores se expresan como óxidos.

g) Determinación de la capacidad de cambio catiónico (CCC) de los suelos.

Para la realización del presente ensayo se lavaron varias veces con etanol 2 g de suelo para poder eliminar sales. Posteriormente se trataron con 25 ml de acetato amónico a pH 7 durante 24 horas, recogándose el sobrenadante y volviendo a repetir el proceso tres veces más. En la solución recogida se midió Na, K, Ca y Mg. La muestra sólida se lavó cuatro veces con etanol para eliminar el exceso de amonio, se secó a 40° C y se destiló el suelo para determinar el contenido en amonio.

h) Determinación de carbonatos

El suelo es tratado con HCl y el volumen de CO₂ desprendido es medido a través de un calcimetro de Bernand. Los resultados se expresan en % de Ca₂CO₃ sobre suelo seco.

i) Extracción de las fracciones arcilla, limo y arena.

Las distintas fracciones del suelo a estudiar se extrae suspendiendo la muestra en agua destilada y siguiendo la Ley de Stokes, según la cual primero se deposita el material más grueso (arena), luego el material mediano (limo) y por último el más fino (arcilla).

La muestra de suelo se coloca en un recipiente que puede ser del tipo de una probeta de 1000 ml y se agrega agua destilada, se agita lo mejor posible y se deja reposar. Posteriormente una vez transcurridas 17 horas se pueden extraer 21 cm. Se vuelve a agregar el mismo volumen de agua destilada que se haya retirado y se agita de nuevo. Esta operación se repite cada día hasta que la solución sobrenadante quede completamente transparente. Una vez extraída la fracción arcilla (menor de 2 micras), y para que flocule o se deposite más rápido se puede usar una pequeña cantidad de cloruro de magnesio, para lo cual se prepara una solución en la que en un litro de agua destilada se disuelven 100 g de $MgCl_2$.

Una vez extraída la arcilla, se desecha el máximo de agua del recipiente por decantación y se coloca en bolsas de diálisis que se sumergen en un recipiente con agua destilada. El material de estas bolsas permite el intercambio por ósmosis de los cloruros que tiene la arcilla proveniente del $MgCl_2$; esto se hace para lavar bien la arcilla. El agua se le cambia diariamente hasta comprobar con una gotas de nitrato de plata que el agua del recipiente no contenga cloruros. Comprobado que las aguas de lavado de la arcilla está libre de cloruros, se saca de las bolsas y se coloca en una cápsula y se seca al aire o en una placa eléctrica a baja temperatura.

3.2.2. Isotermas de adsorción-desorción.

Las isotermas de adsorción de Norflurazona en suelos se realizaron empleando 10 g de cada uno de los suelos y 20 ml de solución del plaguicida, Norflurazona, de concentraciones 4, 8, 12, 16, y 20 ppm, todo ello en medio $Ca(NO_3)_2$ 0.01 M. Las suspensiones fueron agitadas en tubos de centrífuga de polipropileno a una temperatura constante de $20 \pm 1^\circ C$ durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, tal y como se ha demostrado en estudios cinéticos preliminares. Todas las experiencias se realizaron por cuadruplicado.

Posteriormente las suspensiones fueron centrifugadas y se extrajo 10 ml del

sobrenadante, en donde se midió la cantidad de plaguicida que no se había adsorbido. El Norflurazona adsorbido se calculó a través de la diferencia entre su concentración en solución antes y después de alcanzar el equilibrio. Las isothermas de adsorción se obtuvieron representando la cantidad adsorbida por el sólido ($\mu\text{mol/Kg}$) frente a las correspondientes concentraciones de equilibrio ($\mu\text{mol/L}$).

Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, las isothermas de desorción se llevaron a cabo reemplazando la mitad del sobrenadante de los tubos de centrífuga por 10 ml of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 M. Las soluciones se dejaron equilibrar durante otras 24 horas, en las mismas condiciones anteriores, y posteriormente se determinó por HPLC la concentración de plaguicida. Este proceso se repitió tres veces más.

Las isothermas de adsorción-desorción pueden ser descritas mediante la forma logarítmica de la ecuación de Freundlich, que viene dada por:

$$\text{Log } C_s = \text{Log } K_f + n \text{ Log } C_e$$

donde C_s es la cantidad de herbicida adsorbido en el suelo ($\mu\text{mol/Kg}$), C_e la concentración del herbicida que permanece en solución de equilibrio ($\mu\text{mol/L}$) y, K_f y n son constantes características de la capacidad relativa de adsorción y de la intensidad de adsorción del herbicida, respectivamente.

A través de la ecuación anterior, se calculó el coeficiente de distribución (K_d) a una C_e dada (10 $\mu\text{mol/L}$). Tal y como vimos en el correspondiente apartado de la Introducción, los valores de K_d de los suelos fueron normalizados para tener en cuenta el contenido en carbono orgánico del suelo mediante la expresión:

$$K_{oc} = (K_d * 100) / \% C$$

El coeficiente de distribución normalizado de carbono orgánico (K_{oc}) es frecuentemente utilizado en la adsorción de compuestos hidrofóbicos no polares, siendo este concepto compatible con la idea de que el carbono orgánico tiene la misma afinidad para los compuestos no polares con independencia de la fuente de carbono orgánico.

Mediante el procedimiento de pasos sucesivos del programa de análisis estadístico JMP versión 3.1 (el Instituto de SAS Inc., Cary, NC, EE.UU., 1994) se evaluó la influencia de cada una de las propiedades fisico-químicas de los suelos estudiados sobre la capacidad de adsorción del Norflurazona (expresada como su coeficiente de la distribución, K_d). A través del citado procedimiento, se realiza un análisis de regresión

lineal múltiple en el que los parámetros se agregan a o se substraen de la regresión, dependiendo de la contribución de cada parámetro a R^2 . Cada uno de los diferentes parámetros fue adicionado al modelo en función del nivel de significación del coeficiente de la pendiente (p-valor), el cual debe de ser ≤ 0.01 . Para el modelo final el nivel de significación fue ≤ 0.05 .

Los coeficientes de histéresis (H) para las isothermas de la adsorción-desorción fueron calculados según:

$$H = n_a / n_d$$

donde el n_a y n_d son las constantes n de Freundlich obtenidas de las isothermas de adsorción y desorción, respectivamente. La relación n_a / n_d ha sido utilizada por otros autores para describir el proceso de histéresis desde la desorción de los suelos (Van el Genuchten et al. ,1977; el Ma et al., 1993).

3.2.1.4. Cálculo de errores.

En todas las gráficas, se acompañan los errores experimentales como desviaciones estándar de cada punto representadas por barras verticales. En determinados casos los errores experimentales son menores que el tamaño de los símbolos usados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS.

En el presente trabajo se han caracterizado los 6 suelos originales de la provincia de Sevilla cuyas propiedades físico-químicas se muestran en las tablas 1, 2, 3, 4 y 5.

De manera general hay que señalar que se trata de suelos básicos con un contenido en carbonatos que oscila desde 13.4% (suelo 1) al 38.8% (suelo 6) y un porcentaje de Materia orgánica entorno al 1%. Existen suelos que presentan una textura arcillosa como el 4 (62.2 % de arcilla) mientras que otros como el 2 son más arenosos (75.3 % de arena).

Tabla 1. Distribución del tamaño de partícula

Suelos	Ar (%)	L (%)	A (%)
1	54.5	24.0	21.6
2	75.3	11.7	13.0
3	44.8	32.6	22.6
4	3.0	34.9	62.2
5	57.6	21.1	21.3
6	6.9	28.4	64.7

Ar= arena; L= limo; A= arcilla

Tabla 2. Porcentaje de óxidos de Fe, Al y Mn amorfos en los diferentes suelos utilizados

Suelos	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃
1	0.078	0.007	0.096
2	0.054	0.010	0.071
3	0.113	0.007	0.124
4	0.254	0.017	0.198
5	0.028	0.013	0.092
6	0.070	0.009	0.105

En cuanto a la capacidad de cambio catiónico, es de destacar que parece estar relacionada con el contenido en la fracción arcilla de los suelos, siguiendo ambas propiedades el siguiente orden: 6 > 4 > 3 > 1 > 5 > 2.

Tabla 3. Algunas características fisicoquímicas de los suelos empleados.

SUELOS	pH	CaCO ₃ (%)	M. O. (%)	CCC (cmol _c Kg ⁻¹)	N ₂ Kjeldahl (%)	C orgánico (%)	Relación C/N
1	8.4	13.4	1.45	12.3	0.084	0.84	10
2	8.7	15.8	0.78	7.6	0.056	0.45	8.0
3	8.4	19.7	1.50	12.8	0.092	0.81	8.8
4	7.9	22.0	1.59	20.9	0.011	0.93	4.5
5	7.9	27.0	0.53	9.4	0.054	0.31	5.74
6	8.0	38.8	1.67	29.2	0.102	0.97	9.5

Tabla 4. Elementos mayoritarios de los suelos (%).

	SUELOS					
	1	2	3	4	5	6
Al ₂ O ₃	27.44	22.08	34.24	44.96	18.79	33.6
Fe ₂ O ₃	11.67	7.22	18.82	24.62	8.57	18.58
MnO	0.27	0.25	0.50	0.59	0.41	0.42
MgO	3.62	1.85	10.56	13.04	2.62	7.52
CaO	39.66	15.83	56.14	53.42	96.62	81.90
K ₂ O	13.39	12.56	14.12	17.82	9.07	8.60
Na ₂ O	2.91	3.42	3.53	2.81	1.99	1.70

Tabla 5. Elementos minoritarios de los suelos (mg/Kg).

SUELOS						
	1	2	3	4	5	6
Co	6.72	5.06	11.30	12.50	6.72	11.36
Cu	14.50	14.78	25.14	27.50	18.82	21.86
Zn	37.93	21.47	55.23	76.03	21.55	50.83
Pb	25.04	17.34	41.58	31.04	4.20	4.74
Ni	14.80	8.62	22.92	29.24	10.12	26.04

4.2 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NORFLURAZONA EN SUELOS

4.2.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción.

En la figura 1 se muestran las isotermas de Norflurazona en los distintos suelos estudiados. De acuerdo con la clasificación de Giles y col. (1960), todas las isotermas fueron del tipo L, es decir, inicialmente cóncavas e indicando una afinidad relativamente alta de la superficie por el adsorbato, que disminuye al aumentar la adsorción como consecuencia de una disminución en la superficie disponible.

En todos los casos la adsorción de Norflurazona fue bien descrita a través de la forma linealizada de la ecuación de Freundlich. Las distintas isotermas fueron comparadas utilizando el parámetro K_f de la ecuación de Freundlich (Tabla 6). La constante K_f representa la cantidad de herbicida adsorbido a una concentración de $1 \mu\text{mol/L}$ y por tanto, representa la adsorción a baja concentración de adsorbato. Los valores de K_f pueden ser usados para comparar la capacidad de adsorción de Norflurazona de las diferentes muestras de suelos. Los valores de K_f varían desde 1.15 hasta $13.48 \mu\text{mol/Kg}$, indicando la influencia de las características de los suelos sobre la adsorción de Norflurazona.

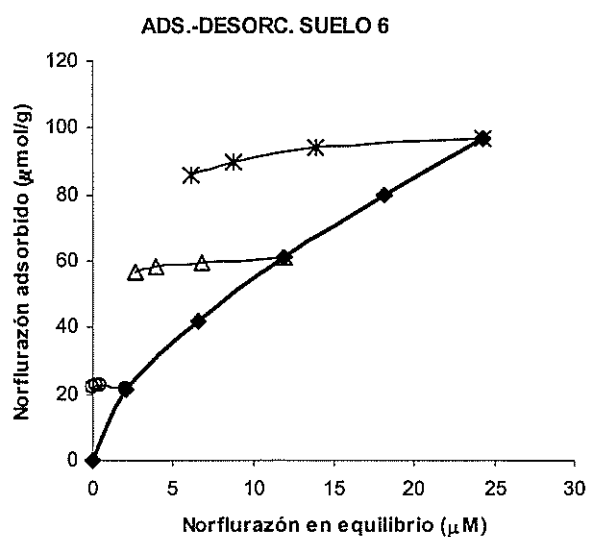
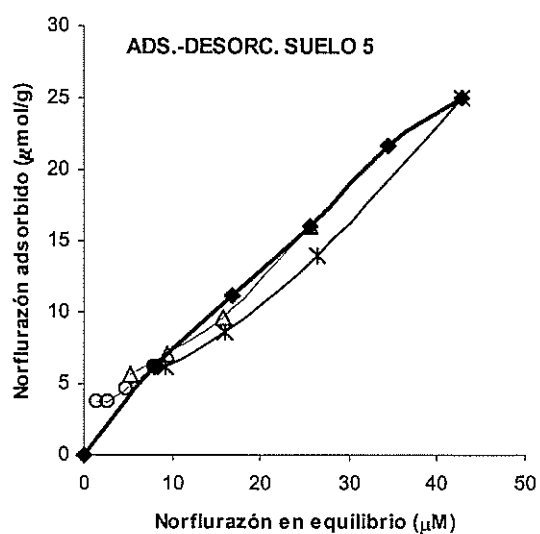
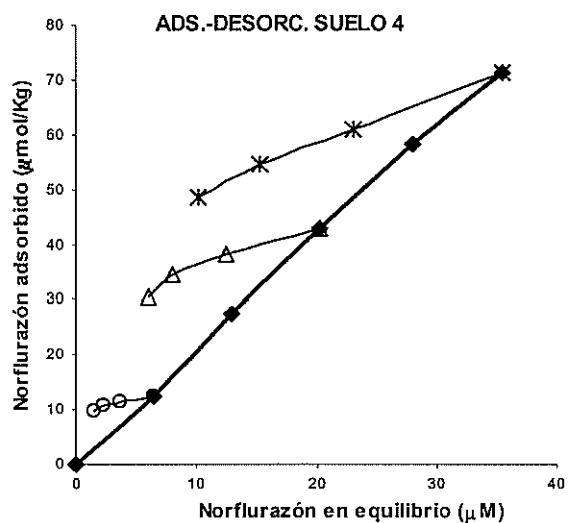
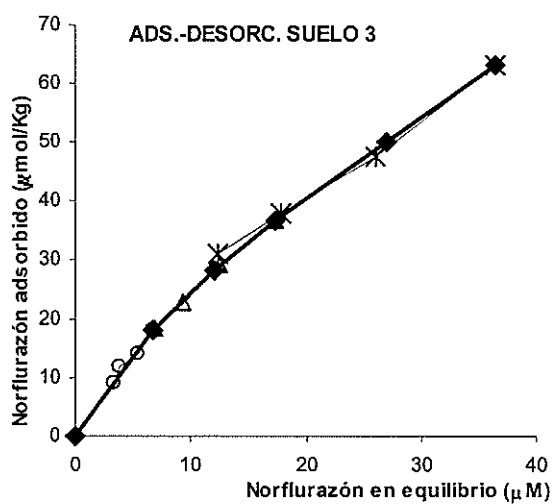
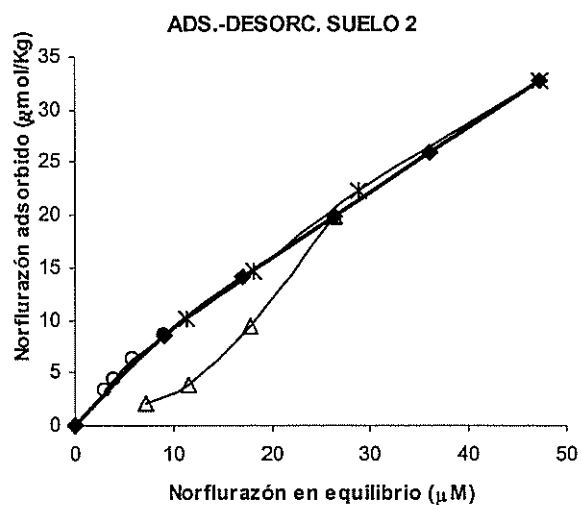
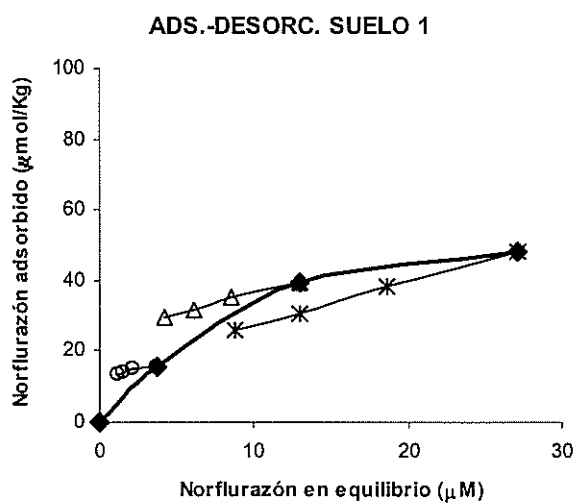


Figura 1. *Isotermas de adsorción-desorción de Norflurazona en las muestras de los suelos 1, 2, 3, 4, 5 y 6. □ Adsorción ✕ Desorción 20 ppm Δ Desorción 12 ppm ○ Desorción 4 ppm*

Suelos	M. O.	K_f	n	R^2	K_d	K_{oc}
5	0.53	1.15±0.255	0.81±0.061	0.983	0.74	241
2	0.78	1.42±0.102	0.81±0.022	0.997	0.92	203
1	1.45	5.91±0.068	0.73±0.004	0.999	3.17	372
3	1.50	4.33±0.066	0.74±0.005	0.999	2.38	273
4	1.59	4.83±0.166	0.75±0.011	0.999	3.22	348
6	1.67	13.28±0.229	0.62±0.007	0.999	5.54	572

Tabla 6. *Parámetros de Freundlich de las isotermas adsorción de Norflurazona (valores K_f y n), coeficientes de determinación (R^2), distribución (K_d), y el coeficiente de distribución normalizado respecto al carbono orgánico (K_{oc}).*

La adsorción de Norflurazona en relación al contenido de materia orgánica ha sido previamente estudiada (Willian y col., 1997) y en la mayoría de los casos, los valores de K_f de las isotermas obtenidas en el presente trabajo indican que la afinidad de los suelos por el Norflurazona está relacionada con su contenido en materia orgánica. (Tabla 6). Por otro lado, Reddy y col. (1992) señalan que existen otros factores, aparte del contenido en materia orgánica, que también pueden influir en la adsorción de Norflurazona. Esto quizás sea lo explique el hecho de que, teniendo en cuenta el contenido en materia orgánica del suelo 1, el valor de K_f sea algo mayor que el correspondiente a otros suelos de mayor contenido en materia orgánica.

El papel de los enlaces hidrófobos, en la adsorción de herbicidas hidrófobos no polares sobre la materia orgánica de los suelos, puede ser comparado a través del coeficiente de distribución (K_d) normalizado con el porcentaje de carbono orgánico de las diferentes muestras (K_{oc}). Cuanto más hidrofóbica sea la molécula, mayor será la probabilidad de que pase desde la fase acuosa a la hidrófoba. El valor de K_{oc} puede ser usado para medir esta propiedad en suelos con independencia de otras propiedades de los mismos. Cuando los enlaces hidrofóbicos son los responsables de la adsorción del plaguicida, el valor de K_{oc} se mantiene constante para todos los suelos.

Los valores de los coeficientes de distribución (K_d), y de los coeficientes de distribución

“Adsorción-desorción de Norflurazona en suelos de diferentes características fisico-químicas”

normalizados de carbono orgánico (K_{oc}) se muestran en la Tabla 6. Los valores de K_d para la adsorción del herbicida a los suelos varían desde 0.74 (suelo 5) hasta 5.54 para el suelo 6. Estos valores sugieren una débil o moderada capacidad de enlace de los suelos con el Norflurazona. Algunos de los valores de K_{oc} y K_d encontrados en el presente estudio son similares a los descritos por otros autores. Reddy y col. (1992) encontraron valores entre 0.63 y 2.20. Resultados similares fueron obtenidos por Hubbs y col. (1990) en los que el valor de K_d oscila entre 0.54 y 2.75. Alva y Singh (1990) obtuvieron valores comprendidos entre 0.4 y 2.3 en suelos con un contenido en materia orgánica por debajo de 1.4 %.

Con excepción del suelo 6, los valores de K_{oc} obtenidos en el presente estudio oscilan entre 203, para el suelo 2, y 348 para el suelo 4. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia que tiene la materia orgánica de los suelos en la adsorción del herbicida. Además, estos resultados son similares a los descritos por otros autores: Reddy y col. (1992) encontró valores de K_{oc} entre 144 y 373, Reddy y col. (1992) obtuvieron un valor medio de 248 para el Norflurazona.

Suba y Essington (1999) encontraron valores de K_{oc} más elevados pero sin que variasen significativamente con el contenido de carbono orgánico, indicando la influencia de este parámetro sobre la adsorción de Norflurazona. En nuestro caso solamente el suelo 6 presenta un valor más elevado que el resto ($K_{oc} = 572$), lo cual indica quizás que el mecanismo de adsorción puede estar relacionado con otras propiedades del suelo aparte del contenido en carbono orgánico.

Con relación a la distribución del tamaño de partícula, todos los suelos que presentan elevados valores de K_{oc} (exceptuando el suelo 1), también presentan los más altos porcentajes de limo y arcilla (fracciones finas): 97 y 93,1 % para los suelos 4 y 6 respectivamente. Además el suelo 4 presenta un elevado contenido en óxidos de Fe y Al amorfos (Tabla 2), los cuales presentan una gran área superficial, que podría ser una buena superficie adsorptiva para el Norflurazona.

4.2.2 Influencia de las distintas propiedades del suelo.

Para evaluar la influencia de las propiedades de los suelos en la adsorción del Norflurazona (expresada como su coeficiente de la distribución, K_d), se ha realizado un análisis de regresión lineal múltiple. Para ello se utilizó el procedimiento de pasos sucesivos del programa de análisis estadístico JMP versión 3.1 (SAS Inc., Cary, NC, EE.UU., 1994), que se describe en el apartado 2.2.1.3 de Materiales y Métodos.

Tabla 7 Resultados del Análisis de Regresión Lineal Múltiple.

RESPONSE: K_d							
STEPWISE REGRESSION CONTROL							
		Prob to Enter	0.250				
		Prob to Leave	0.100				
Direction							
Current Estimates							
	SSE	DFE	MSE	RSquare	RSquare Adj	Cp	AIC
	0.1290082	2	0.064504	0.9918	0.9794	?	-15.0378
Lock	Entered	Parameter	Estimate	nDF	SS	"F Ratio"	"Prob>F"
X	X	Intercept	-1.1822984	1	0	0.000	1.0000
-	X	MO	2.29287489	1	1.908063	29.580	0.0322
-	X	CCC	0.12648276	1	2.192808	33.995	0.0282
-	X	Amorfos	-4.1857212	1	0.935243	14.499	0.0626
-	-	pH	?	1	0.031833	0.328	0.6691
-	-	CO3	?	1	0.036933	0.401	0.6406
-	-	Arena	?	1	0.002673	0.021	0.9080
-	-	Limo	?	1	0.007477	0.062	0.8452
-	-	Arcilla	?	1	0.107176	4.909	0.2699
Step History							
Step	Parameter	Action	"Sig Prob"	Seq SS	RSquare	Cp	p
1	CCC	Entered	0.0077	13.46984	0.8601	?	2
2	MO	Entered	0.1728	1.12639	0.9320	?	3
3	Amorfos	Entered	0.0626	0.935243	0.9918	?	4
Multip. Regression equation: $K_d = -1.182 + 0.126 \text{ CCC} + 2.293 \text{ MO} - 4.186 \text{ Amorfos}$							

Como resultado de las ecuaciones de regresión múltiple se obtuvo que la variable más significativa es la capacidad de cambio catiónico que contribuye en un 86 % a la "Adsorción-desorción de Norflurazona en suelos de diferentes características físico-químicas"

variabilidad del modelo.

Otras variables que resultaron altamente significativas fueron, por este orden: el contenido en materia orgánica y el contenido en amorfos.

Según la ecuación que describe el modelo (tabla 7), el contenido en materia orgánica y el contenido en amorfos supusieron, con respecto a la capacidad de cambio catiónico, un incremento en la evaluación de la exactitud del 7% y 13% respectivamente.

4.2.3. Estudios de desorción

Las isotermas de desorción de Norflurazona en los suelos estudiados se muestran en la figura 1 junto con sus correspondientes isotermas de adsorción. Como puede observarse en esta figura, algunas isotermas de desorción mostraron histéresis, es decir, aparecieron claramente desviadas de sus correspondientes isotermas de adsorción debido a la existencia de una mayor concentración de herbicida, a una determinada concentración de equilibrio, en comparación con la esperada según su isoterma de adsorción. Por todo ello se puede decir que la adsorción de Norflurazona de algunos suelos estudiados no es completamente reversible. Es de destacar que aquellos suelos que mostraron una mayor retención del herbicida son precisamente los suelos 6 y 4, que presentan una mayor capacidad de cambio catiónico y materia orgánica.

Las isotermas de desorción se ajustaron a la ecuación de Freundlich y los coeficientes de histéresis fueron calculados a través de la constante "n" de Freundlich. El porcentaje de herbicida desorbido (%D) y los coeficientes de histéresis (H) son mostrados en la tabla 8. De manera general, los valores obtenidos indican que la adsorción de Norflurazona es más irreversible (bajo %D, elevados H), cuanto menor son las concentraciones adsorbidas (desorción desde una inicial de 4 mg/l). Esto es debido a que las moléculas de Norflurazona son más fuertemente adsorbidas a una baja cobertura superficial, y por consiguiente, es más difícil desorberlas.

Aquellos suelos que contienen un porcentaje de materia orgánica (% M O) inferior a 1 (suelos 2 y 5) muestran un alto porcentaje de desorción, mientras que los que poseen un % M O mayor a 1.3 presentan valores altos de H y por tanto, una baja desorción. Sin embargo el suelo 3 posee un % M. O. de 1.5 y presenta una histéresis menor que suelos de similar

~~contenido en materia orgánica (suelos 1 y 4).~~

"Adsorción-desorción de Norflurazona en suelos de diferentes características físico-químicas"

Suelos	%D			H		
	4	12	20	4	12	20
11	24.8	10.0	32.9	7.4	4.3	1.1
12	68.9	94.4	69.2	1.0	0.5	0.9
13	50.6	49.5	50.7	0.8	1.0	1.2
14	0.0	15.8	25.8	-	2.8	2.6
16	40.1	64.6	75.2	1.7	1.3	0.9
17	0.0	6.8	11.4	-	14.0	7.1

Tabla 8. Porcentaje de Norflurazona desorbido (%D) y coeficientes de histéresis (H) para los suelos estudiados.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

1. Como resultado de la caracterización fisicoquímica de los suelos estudiados cabe destacar que se tratan de suelos básicos con un contenido en carbonatos que oscila desde 13.4% (suelo 1) al 38.8% (suelo 6) y un porcentaje de Materia orgánica entorno al 1%. Existen suelos que presentan una textura arcillosa como el 4 (62.2 % de arcilla) mientras que otros como el 2 son más arenosos (75.3 % de arena).

En cuanto a la capacidad de cambio catiónico (CCC), es de destacar que parece estar relacionada con el contenido en la fracción arcilla de los suelos, siguiendo ambas propiedades el siguiente orden: $6 > 4 > 3 > 1 > 5 > 2$.

2. Las isotermas de Norflurazona en los distintos suelos estudiados fueron del tipo L y los valores el parámetro Kf de la ecuación de Freundlich varían desde 1.15 hasta 13.48 $\mu\text{mol/Kg}$, indicando la influencia de las características de los suelos sobre la adsorción de Norflurazona.
3. La adsorción de Norflurazona está influenciada por el contenido en materia orgánica de los suelos y el contenido en la fracción arcilla de los suelos estudiados. Así se tiene que todos los suelos que presentan elevados valores de K_{oc} (exceptuando el suelo 1), también presentan los más altos porcentajes de limo y arcilla (fracciones finas).
4. Los valores de K_d para la adsorción del herbicida a los suelos varían desde 0.74 hasta 5.54. Estos valores sugieren una débil o moderada capacidad de enlace de los suelos con el Norflurazona. Además algunos de los valores de K_{oc} y K_d encontrados en el presente estudio son similares a los descritos por otros autores e indican la importancia que tiene la materia orgánica de los suelos en la adsorción del herbicida.
5. El modelo estadístico utilizado en las reacciones de adsorción de Norflurazona

predice bien los resultados obtenidos. Así se tiene que la variable más significativa es la capacidad de cambio catiónico seguida del contenido en materia orgánica y el contenido en amorfos.

6. La adsorción de Norflurazona de algunos suelos estudiados no es completamente reversible. Los suelos que mostraron una mayor retención del herbicida son aquellos que presentan una mayor capacidad de cambio catiónico y materia orgánica.
7. De manera general, los valores obtenidos indican que la adsorción de Norflurazona es más irreversible (bajo %D, elevados H), cuanto menor son las concentraciones adsorbidas (desorción desde una inicial de 4 mg/l), y cuanto mayor es el contenido en materia orgánica y mayor es la CCC del suelo.

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- Alva, A.K. and Singh, M.:** Sorption of bromacil, diuron, norflurazon, and simazine at various horizons in two soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 45: 365-374, 1990.
- Alva, A.K. and Singh, M.:** Adsorption-desorption of herbicides in soil as influenced by electrolyte cations and ionic strength. *J. Environ. Sci. Health B* 26: 147-163, 1991.
- Ashton, F. M. y Crafts, A. S.:** Mode of action of herbicides. John Wiley and Sons, Inc., New York. 1981
- Borggaard, O.K. y Streibig, J.C.:** Chlorsulfuron adsorption by humic acid, iron oxides, and montmorillonite. *Weed Sci.*, 36, 530-34, 1988.
- Calvet, R.:** Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 88, 145-177, 1989.
- Fordham, R. W. y Norrish, K.:** Electron microprobe and electron microscope studies of soil clay particles. *Aust. J. Soil Research*, 17, 283-306, 1979.
- Franci, M., Fusi, P. y Ristori, G. G.:** The influence of structural characteristics of two smectites on linuron adsorption. *Agrochemical*, 34, 405-410, 1990.
- García, J.F. y Hernanz, P.:** Salud y Medio Ambiente. Estrategias para la planificación regional. Informes técnicos. Conserjería de Salud y Bienestar Social. Comunidad de Madrid. 1987.
- Giles, C. H., Macewan, T. H., Nekhwa, S. N. y Smith, D.:** Studies in adsorption. Part: XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface area of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993, 1960.
- Hartley, G. S. y Graham-Bryce, I. J.:** Physical principles of pesticides behaviour. Academic Press, London (2 Vols.), 1980.

- Hubbs, C.W. and Lavy, T.L.:** Dissipation of norflurazon and other persistent herbicides in soil. *Weed Sci.* 38: 81-88, 1990.
- Kanazawa, J.:** Relationship between the soil sorption constants for pesticide adsorption and their physico-chemical properties. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 477-484, 1989.
- Loux, M.M.; Liebl, R.A y Slife, F.W.:** Adsorption of imazaquin and imazathapyr on soils, sediments, an selected adsorbents. *Weed Sci.*, 37, 712-18, 1989.
- Ma, L., Southwick, L.M., Willis, G.H. and Selim, M.** Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a sharkey soil. *Weed Sci.* 41: 627-633, 1993.
- Madrid, L. y Díaz-Barrientos, E.:** Effect of phosphate on the adsorption of 2,4-D on lepidocrocite. *Aust. J. Soil Res.*, 29, 15-23, 1991.
- Maqueda, C., Morillo, E. y Pérez-Rodríguez, J. L.:** Interaction in aqueous solution of certain pesticides with fulvic acids from a podsol soil. *Soil Sci.*, 148, 336-345, 1989.
- Maqueda, C., Morillo, E., Martín, F. y Undabeytia, T.:** Interaction of pesticides with the soluble fraction of natural and artificial humic substances. *J. Environ. Sci. Health*, B28, 655-670, 1993.
- Maqueda, C., Morillo, E., Pérez-Rodríguez, J. L. y Justo, A.:** Adsorption of chlordimeform by humic substances from different soils. *Soil Sci.*, 150, 431-437, 1990.
- Maqueda, C.; Pérez-Rodríguez, J.L. y Eugenio, M.P.:** Interaction of chlordimeform with the clay fraction of a variable charge soil. *Soil Sci.*, 141, 138-43, 1986.
- Morillo, E., Pérez-Rodríguez, J. L. y Maqueda, C.:** Mechanisms of interaction between montmorillonite and 3-aminotriazole. *Clay Miner.*, 26, 269-279, 1991.
- Piccolo, A., Celano, G. y Conte, P.:** Interactions between herbicides and humic substances. *Pestic. Outlook*, 7, 21-24, 1996.

- Pusino, A., Micera, G. y Gessa, C.:** Interaction of herbicide acifluorfen with montmorillonite: formation of insoluble Fe (III), Al (III) and Ca (II) complexes. *Clays and Clay Miner.*, 39, 50-53, 1991.
- Rausell-Colom, J. A. y Serratosa, J. M.:** Reactions of clays with organic substances. En: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Newman (ed.), Mineralogical Society, monografía nº 6. 1987.
- Roldán, I., Hermosín, M. C. y Cornejo, J.:** Interaction of a pyridazine herbicide with montmorillonite and lepidocrocite. II. Workshop Pesticides-soils. Alicante. 1991
- Roldán, I.; Hermosín, M.C. y Cornejo, J.:** Interaction of pyridazine herbicide with montmorillonite and lepidocrocite II. Work shop Pesticides soils. Alicante, 1991.
- Reddy, K.N., Singh, M. And Alva, A.K.** Sorption and desorption of diuron and norflurazon in Florida citrus soils. *Water Air Soil Pollut.* 64: 487-494, 1992.
- Sánchez-Martín, M. J. y Sánchez-Camazano, M.:** Adsorption of chloridazon by montmorillonite. *Chemosphere*, 16, 937-944, 1987.
- Suba, J.D. and Essington, M.E.** Adsorption of fluometuron and norflurazon: effect of tillage and dissolved organic carbon. *Soil Sci.* 164: 145-155, 1999.
- Taboada, E. R., Dekker, A., Van Kammen-Polman, A., Smelt, J. H., Boesten, J. y Leistra, M.:** Adsorption, degradation and leaching of pirimicarb in orchard soils. *Sci. Total Environ.*, 153, 253-260, 1994.
- Theng, B. K. G.:** The chemistry of clay organic reactions. Hilger, London. 1974.
- Ukrainczyk, L. Y Ajwa, H.A.:** Pimisulfuron adsorption on minerals and soils. *Soil Sci. Am. J.*, 60, 460-67, 1996.
- Van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., and O'Connor, G.A.** Mass transfer studies in sorbing porous media: III. Experimental evaluation with 2,4,5-T. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 278-285, 1977.

- Ware, G.W.:** Pesticide theory and application. W.H. Freeman and Co. San Francisco. 1983.
- Weber, J. B. y Swain, L. R.:** Sorption of diniconazole and metolachlor by four soils, calcium-organic matter and calcium-montmorillonite. *Soil Sci.*, 156: 171-177, 1993.
- Weber, J. B.:** Properties and behaviour of pesticides in soil. En.: Mechanisms of pesticides movement into groundwater. Honeycutt and Schabacker (eds.). Lewis Publishers. 1994 a.
- White, R. E., Dyson, J. S., Gerstl, Z. y Yaron, B.:** Leaching of herbicides through undisturbed cores of a structured clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 277-283, 1986.
- Wietersen, R. C., Daniel, T. C., Fermanich, K. J., Lowery, B. y McSweeney, K.:** Irrigation and polymer effects on herbicide transport through the unsaturated zone of Sparta Sand. *J. Environ. Qual.*, 22, 819-824, 1993.
- Willian, W.T. and Mueller, T.C.** Liquid chromatographic determination of norflurazon and its initial metabolite in soil. *J. AOAC Int.* 77: 752-755, 1994.
- Willian, W.T., Mueller, T.C., Hayes, R.M., Bridges, D.C. and Snipes, C.E.** Norflurazon adsorption and dissipation in three southern soils. *Weed Sci.* 45: 301-306, 1997